

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-216779

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
B 2 9 C 67/04
B 2 3 K 26/00
B 2 9 C 67/00
// B 2 9 K 77:00
B 2 9 L 9:00

F I
B 2 9 C 67/04
B 2 3 K 26/00
B 2 9 C 67/00

A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平10-303860

(71)出願人 390009173

(22)出願日 平成10年(1998)10月26日

ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、
パウルーパウマンーストラーセ、1

(31)優先権主張番号 1 9 7 4 7 3 0 9, 1

(72)発明者 ハインツ ショルテン

(32)優先日 1997年10月27日

ドイツ連邦共和国 ハルテルン レーヴィ
ンケル 3

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(72)発明者 ヴォルフガング クリストフ
ドイツ連邦共和国 マール リーゲシュト
ラーセ 51

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を製造する方法

(57)【要約】

【課題】 粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を製造する方法

【解決手段】 粉末状材料の選択的レーザー焼結の際に、粉末状材料として次のパラメータ：

融解温度 185～189°C

融解エンタルピー 112±17 J/g

凝固温度 138～143°C

を有するポリアミド 12を使用する。この粉末状ポリアミド 12は、有利に平均粒径50～150 μmを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を製造する場合に、粉末状材料として次のパラメータ：

融解温度 185～189°C

融解エンタルピー 112±17 J/g

凝固温度 138～143°C

を有するポリアミド12を使用することを特徴とする、粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を製造する方法。

【請求項2】 ポリアミド12は次のパラメータ：

融解温度 186～188°C

融解エンタルピー 100～125 J/g

凝固温度 140～142°C

を有する、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を製造する方法に関し、その際、粉末状材料として特定の物理的パラメータを有するポリアミド12（ポリラウリンラクタム；PA12）を使用する。

【0002】機械及び装置の開発時に、ひな型、模型又は原型の製造は、重要な開発時間を決定する役割を演じる。しかしながら、このような成形部材の製造は、それ自体経費がかかり、従って、同様に開発時間に影響する。最近、選択的レーザー焼結（又は迅速プロトタイピング）なる名称で、粉末状材料、大抵はポリマー粉末からのこのような成形部材を迅速かつ経費的に好適に完成する方法が知られている。この方法は、所望の成形部材の層像をデジタル形で提示するコンピューターベース設計（CAD；コンピューター使用デザイン）と結びついている。

【0003】この成形部材の製造のために、ポリマー粉末を薄い層として、焼結室の沈下可能なディスク上に施し、これをこのポリマーの融点より僅かに低い温度まで加熱する。この層厚は、次のレーザー焼結の後に融液層が生じるように選択する。レーザーは、コンピューターの設定に従って粉末粒子を焼結させる。その後、通常0.2～2mmの層厚の値だけこのディスクを沈下させる。新たな粉末層を施与して、この工程を繰り返す。所定の層の数に相応する予め選択されたサイクル数の経過の後に、外面が粉末からなるブロックが生じた。これは、その内部に所望の成形部材の形の高粘弾性融液を有する。粉末がなお固体形で存在する非融解範囲は、融液のこの形を安定化させる。

【0004】その後、粉末外殻及び融液よりなるこのブロックをゆっくり冷却させると、この融液はポリマーの凝固温度を下回る温度で硬化する。この際に、このブロックを相変換が終わるまでこの凝固温度で保持するのが

有利である。このことは、相変換の温度範囲内で小さい冷却速度を選択して、ブロックの内部で放出される成形体の凝固熱を、相変換の終了まで正確にその凝固温度に保持することにより達成される。冷却の後に、このブロックを焼結室から取り出し、この成形体から焼結されなかつたポリマー粉末を分離除去する。この粉末は再びこの方法に使用することができる。

【0005】レーザー焼結用の最適なポリマーの要件は次のとおりである：一融解温度と凝固温度との間のできるだけ大きい差。純粋なポリマー粉末での凝固温度は、物理的な基本データにより決まっているので、新たな結晶変態の形成による融解温度上昇は大きな利点を意味する。差が大きいほど、凝固時の収縮は小さくなり、成形体の所望の寸法がより正確に現れる。添加物又はコモノマーによる凝固温度の低下は、大抵は、機械的最終特性の負担になる。

【0006】一できるだけ高い融解エンタルピー。これにより、レーザー線の当たった粒子の近くに存在する粉末粒子が、抑制できない熱伝達により融解開始され、これに伴い所望の範囲の外で焼結が起こることが阻止される。

【0007】最も頻繁に使用される粉末状ポリマーは、ポリアミド11（PA11）であり、他の使用されるポリマーは、ポリアミド6、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレン及びイオノマーである。ポリカーボネート及びポリスチロールも既に使用されている。それらの化学特性と並んで、物理的なパラメータもポリマー粉末の適性を共に決定する。WO95/11006には、レーザー焼結のために好適なポリマー粉末が記載されており、これは、10～20°C/minの走査速度でのデイファレンシアル走査熱量測定（DSC）によるこの融解特性の測定の際に、融解ピークと凝固ピークとの重なりを示さず、同様にDSCで測定された結晶化度10～90%を示し、数平均分子量Mn30000～500000を有し、そのMw/Mnの商は1～5の範囲内にある。WO96/04335によれば、この粉末は、その融解温度がポリマーの融解温度より大きい強化性粉末、例えばガラス粉末と一緒に使用されている。

【0008】ところで、粉末状材料として次のパラメータ：

融解温度 185～189°C

融解エンタルピー 112±17 J/g

凝固温度 138～143°C

を有するポリアミド12を使用する際に、粉末状材料の選択的レーザー焼結により成形体を有利に製造できることを発見した。

【0009】有利なポリアミド12は、次のパラメータを有する：

融解温度 186～188°C

融解エンタルピー 100～125 J/g

凝固温度 140~142°C。

【0010】これらの種々のパラメータは、DSCを用いてDIN 53765、AN-SAA 0663に従って測定された。この測定は、パーキンエルマーDSC 7を用いて、フラッシングガスとして窒素を用い、それぞれ20K/minの加熱速度及び冷却速度を用いて実施した。この温度範囲は-30°C~+210°Cであった。

【0011】このレーザー焼結のために特定のPA12

粉末の本発明による使用は、技術水準による粉末が有しない又は僅かにのみ有する利点と結びついている。このことは、意外にも、慣用のPA12にも、更に選択的レーザー焼結のための粉末として使用されたPA11にも当てはまる。これらのポリアミド及び本発明によるPA12-タイプに関して、レーザー焼結にとって重要な次のデータを測定した：

【0012】

【表1】

ポリアミド	融解温度	融解エンタルピー	凝固温度
PA 12 ¹	187±1 °C	112±17 J/g	141±1 °C
PA 12 ²	177±1 °C	71±11 J/g	141±1 °C
PA 12 ³	176±1 °C	109±16 J/g	143±1 °C
PA 11 ⁴	186±1 °C	87±13 J/g	157±1 °C

【0013】

- 1 本発明によるPA 12
- 2 Huels AGのVESTAMID^(R) (加水分解的重合)
- 3 Elf Atochem S.A.のORGASOL^(R) (溶液重合)
- 4 Elf Atochem S.A.のRILSAN^(R) (加水分解的重合)。

【0014】この表は、本発明によるPA 12が、融解温度と凝固温度の（できるだけ大きい）差及び（できるだけ大きい）融解エンタルピーの所望の組み合わせを有することを示している。従って、焼結室中の温度を市販のポリアミドにおけるよりも高く保持することができる。結果として、他のポリマーの使用の際よりも、凝固時の収縮（ねじれ）はより小さく、成形体の寸法保持性はより大きい。

【0015】本発明により使用された粉末からの成形体は、それが多くの目的にとって後処理を必要としないような良好な表面を有する。更に、成形体の寸法保持性は、他のポリマーからの成形体のそれよりも良好である。比較的鋭い融解ピークの故に、型中の温度を融解温度の直ぐ下に困難なく保持することができる。従って、レーザーにより不必要に多くのエネルギーを取り入れる必要はなく、それにも関わらず、部材がレーザー線のかけられなかった帶域中で凝集塊化することを恐れる必要がない。この帶域中の粉末は、この理由から、慣用のPA 12又はPA 11からの粉末よりもより良好に再使用のために好適である。本発明により使用すべきPA 12-粉末の融解の後に、この液状生成物は、その高い融解温度の故に、その融解温度より高い温度で、慣用のPA 12からの融液よりも明らかに低い粘稠性を示す。成形体は、比較的少ない孔を有し、このことは、その密度が、常法（即ち射出成形、押出し等による）で製

造された成形体の密度より僅かに下回ることにより判る。相応して、この成形体の強度は大きい。PA 12は、非常に大きい粘弾性を有するので、この成形体は高い耐負荷性である。更に、PA 12の吸水性は非常に低いので、この成形体は、それが水と接触する際にも膨潤する傾向を示さない。

【0016】本発明の方法で使用されたPA 12-粉末は、自体公知であり、有利に、DE 2906674 7 B 1に記載の方法で製造される。この際、PA 12をエタノール中に溶かし、特定の条件下に晶出させることができ、これにより、μm-範囲の粒子寸法を有する粉末が得られる。

【0017】このPA 12のその他の物質パラメータ及び選択的レーザー焼結の方法条件に関しては、本発明の方法は特殊性を有しない。平均粒径及び粒度分布は、特に平均粒径よりは常に大きい表面トレランスを決める。PA 12-粉末は、一般に50~150 μmの平均粒径を有する。場合によっては、先に記載のようにして得られたPA 12の粒子は、磨碎により更に微細化され、必要に応じて分級される。

【0018】方法パラメータ、例えば層厚、型中の温度、レーザー線の強さ、線源からの層の距離、照射時間及びサイクル頻度は、所定の成形体を得るための方向性実験により困難なく確かめられる。